

5

1/5/1 Links
Derwent WPIX
(c) 2006 The Thomson Corp. All rights reserved.

001215410

WPI Acc No: 1974-89316V/197452

**Polyamide melt gelation prevention - using
o-phenylenediamines and alkali-metal cpds as stabilisers**

Patent Assignee: TOYOCO KK (TOYM)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 49053945	A	19740525				197452 B
JP 76025066	B	19760728				197634

Priority Applications (No Type Date): JP 7297561 A 19720927

Abstract (Basic): JP 49053945 A

Molten polyamides contg. phosphinate, phosphonite, phosphonate, and/or phosphite ester(s), free acid, and/or salt(s). 100-500 mole% (based on the P cpds.) alkali metal cpd.(s), and 0.01-2 wt. % (based on polyamide) o-phenylene-diamine (I) and/or its deriv. were resistant to gelation during melt-spinning. In an example, a mixt. of 500 g m-xylylenediammonium adipate, 1000 g water, 0.45% (based on polyamide)

(I), 200 ppm (based on P and polyamide) phenyl-phosphinic acid and 200 mole% (based on P) NaOH was poly-condensed at 260 degrees/100 mm to give poly(m-xylyleneadipamide) with relative viscosity 2.22 (25 degrees, 1 g/dl in 96% H2SO4) and gelation time in 270 degrees steam 105 hr., compared with 2.27 and 35, resp., for a similar polyamide prepd. without NaOH.

Title Terms: POLYAMIDE; MELT; GEL; PREVENT; ALKALI; METAL; COMPOUND; STABILISED

Derwent Class: A23; E11; E14; F01

International Patent Class (Additional): C08K-003/32; C08K-005/51; C08L-077/06

File Segment: CPI



特 許 願 (2)

昭和 47 年 9 月 25 日

(1,300円)

特許庁長官 三 宅 幸 夫 殿

1. 発明の名称

ポリアミド溶融物のゲル化防止方法

2. 発明者

住 所 シ ガケンオオツ シホノカホ ナチヨウ
滋賀県大津市本藍田町1500番地の1
氏 名 吉 川 藤 (ほか5名)

3. 特許出願人

郵便番号 国 際 - □ □
住 所 大阪市北区堂島浜通2丁目8番地
名 称 (316) 東洋紡績株式会社
代表者 河 崎 邦 夫

4. 添付書類の目録

(1) 明 細 書	1 通	
(2) 図 面	1 通	I 行削除
(3) 願 書 副 本	1 通	1 字訂正

明 細 書

1. 発明の名称

ポリアミド溶融物のゲル化防止方法

2. 特許請求の範囲

ポリアミドに、(A)一般式



(ただし、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_7$ は水素、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、 $\text{X}_1 \sim \text{X}_5$ は $\text{R}_1 \sim \text{R}_7$ の各基またはアルカリ金属、あるいは各式中の $\text{X}_1 \sim \text{X}_5$ と $\text{R}_1 \sim \text{R}_7$ のうちそれぞれ1個は互いに連結して環構造を形成してもよい)で示されるホスフィン酸化合物(1)、置換ホスホン酸化合物(2)、ホスホン酸化合物(3)、置換リン酸化合物(4)から選ばれた1種以上のリン化合物を上記ポリアミドに対してリンとして50~1000重量ppmと(5)一般式

①特開昭 49-53945

④公開日 昭49.(1974) 5.25

②特願昭 47-97561

②出願日 昭47.(1972) 9.27

審査請求 未請求 (全6頁)

庁内整理番号

⑤日本分類

6970 48

6660 48

7133 45

6358 47

2611041

26(1)A232.42

26(5)E12

42 D11

合物(2)、ホスホン酸化合物(3)、置換リン酸化合物(4)から選ばれた1種以上のリン化合物を上記ポリアミドに対してリンとして50~1000重量ppmと(5)一般式



(ただし、Zはアルカリ金属、 R_8 は水素、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、または- GOZ 、Zは水素、アルカリ金属)のアルカリ化合物を系中の全アルカリ金属の量にして上記リン化合物(A)の1~5倍モルと(6)オフエニレンジアミンおよび/またはその誘導体をポリアミドに対して0.01~2重量%と配合することを特徴とするポリアミド溶融物のゲル化防止方法。

発明の詳細な説明

本発明はポリアミド溶融物のゲル化を防止する方法に関するものであり、さらに詳しくはポリアミド、特にジアミン-ジカルボン酸の溶融状態においてゲル化しやすいポリアミドに製造するリン化合物、アルカリ化合物

およびローフェニレンジアミンおよび／またはこれらの誘導体を添加して熱劣化によるゲル化を防止する方法に関するものである。

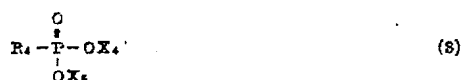
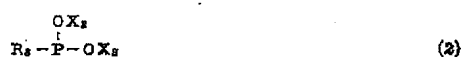
一般にポリアミド、特にジアミン—ジカルボン酸型ポリアミド、たとえばポリヘキサメチレンアジバミド、ポリキシリレンアジバミド等は溶融状態における熱安定性が悪く、たとえ酸素の存在しない系においても長時間高温に保つておくと三次元化した網状構造のゲル化物を生じ、これが少しでも正常ポリマーに混入していると、工業生産の際、重合、紡糸、延伸あるいは成型時の安定操業を阻害することが知られている。それゆえ、これまでポリアミドの融点以下の温度で酸素の存在する系における熱酸化防止方法はかなり多く提案されている。ところがこれらの防止方法では、ポリアミドの融点以上の温度で、かつ酸素の存在しない系での熱劣化によるゲル化を防止することはほとんど不可能である。

一方、酸素の存在しない系で溶融ポリアミ

ドの熱劣化によるゲル化を防止する添加剤としては、ピロ亜磷酸塩（特公昭45-11556）、有機ホスフィン酸のアミド化合物（特公昭45-35667）、亜リン酸のモノもしくはジエステルのマグネシウム塩（特公昭46-12966）、亜リン酸およびオルトリン酸のモノもしくはジエステルのバリウム塩（特公昭46-58351）、オルトリン酸のモノもしくはジエステルの銅塩（特公昭46-58352）などが知られている。これらの添加剤の効果を本発明の実施例に用いるゲル化判定法に従つて判定すると、ポリマーの粘度を増加させるもの、発泡の激しいもの、あるいはポリマーとの相溶性の悪いものなどがあり、またゲル化防止能としては、無添加のものに比べてほとんど差が認められないか、たとえ認められてもゲル化時間が1.2～1.5倍延長する程度であり、このような程度では工業生産におけるゲル化の抑制に十分な効果を得ることはできない。

本発明者らはゲル化しやすい溶融ポリアミ

ドのゲル化防止方法について鋭意検討した結果、ポリアミドに、(A)一般式



（ただし、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_7$ は水素、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、 $\text{X}_1 \sim \text{X}_5$ は $\text{R}_1 \sim \text{R}_7$ の各基またはアルカリ金属、あるいは各式の $\text{X}_1 \sim \text{X}_5$ と $\text{R}_1 \sim \text{R}_7$ のうちそれぞれ1個は互いに連結して環構造を形成してもよい）で示されるホスフィン酸化合物(1)、亜ホスホン酸化合物(2)、ホスホン酸化合物(3)、亜リン酸化合物(4)から選ばれた2種以上のリン化合物を上記ポリアミドに対してリンとして50～1000重量ppmと(5)一般式



(5)

（ただし、 Z はアルカリ金属、 R_8 は水素アルキル基、アリール基、シクロアルキル基または式 $-\text{O}-\text{OZ}_9$ は水素またはアルカリ金属）のアルカリ化合物を系中の全アルカリ金属の量にして上記リン化合物(A)の1～5倍モルと(6)ローフェニレンジアミンおよび／またはその誘導体をポリアミドに対して0.01～2重量%と配合すると溶融ポリアミドのゲル化が著しく抑制され、融解重合、紡糸または成形などの操作安定性が非常に向上することを見出した。

本発明者らは先にかかるリン化合物とアルカリ金属化合物を組合わせた安定剤をポリアミドに添加することにより著しいゲル化防止作用を得ることを見出したが、本発明ではこれにさらにローフェニレンジアミンおよび／またはその誘導体を添加することによつて、いつそう大きなゲル化防止効果を得ることに成功したものである。

一般にポリアミドのゲル化は主として溶融重合体のアミノ末端基同士が反応して、その結果脱アンモニアを起して二級アミンを生じ、これが重合体間の架橋点となつて網状化することにより生成すると考えられており、本発明者らも二級化したアミンの存在を分析により認めた。従つて、ポリアミドのゲル化を抑制するためにはできる限りアミノ末端基を少なくすればよいはずである。このような対策としてはモノまたはジカルボン酸を用いてアミノ末端基を封鎖し、ゲル化を抑制する方法も考えられたが、このようにして作成したポリアミド繊維は、アミノ末端基が少ないゆゑに酸性染料による染色性が非常に悪くなり好ましくない。

ところが〇-フェニレンジアミンおよび／またはその誘導体を更に添加した本発明のポリアミドはアミノ末端基が増加し、酸性染料に対してきわめて染まり易くなり、加えてアミノ末端基が多いにもかかわらず、溶融状態

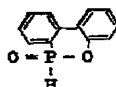
における重合体のゲル化を抑制する作用を有する。特に該ポリアミドの重合最終工程を減圧下で完了する場合に使用すれば特に顕著な効果を発揮することが認められた。

本発明で使用する〇-フェニレンジアミン誘導体としては、N-メチル-〇-フェニレンジアミン、3-メチル-〇-フェニレンジアミン、4-メチル-〇-フェニレンジアミン、N,N'-ジメチル-〇-フェニレンジアミン、N-フェニル-〇-フェニレンジアミンまたは高温時に分解して上記物質を生成するものが挙げられる。

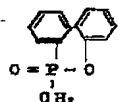
〇-フェニレンジアミンおよび／またはその誘導体は重合体に対して0.01～8重量%添加する必要がある、特に好ましい量としては0.1～1.0重量%である。0.01%未満ではゲル化防止に十分な効果を得ず、8重量%を越えると紡糸操業性が不安定になる。

本発明で使用するものとしてできるリン化合物の一例を示すと、ホスフィン酸化合物および

亜ホスホン酸化合物としてフェニル亜ホスホン酸、ジメチルホスフィン酸、フェニルメチルホスフィン酸、フェニル亜ホスホン酸ナトリウム、フェニル亜ホスホン酸カリウム、フェニル亜ホスホン酸リチウム、フェニル亜ホスホン酸エチル、次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム、次亜リン酸リチウム、次亜リン酸エチル、式



または



水分解物、ならびに上記ホスフィン酸化合物などがある。またホスホン酸化合物および亜リン酸化合物の例としてフェニルホスホン酸、エチルホスホン酸、フェニルホスホン酸ナトリウム、フェニルホスホン酸カリウム、フェニルホスホン酸リチウム、フェニルホスホン酸ジエチル、エチルホスホン酸ナトリウム、エチルホスホン酸カリウム、亜リン酸、亜リ

ン酸水素(1)ナトリウム、亜リン酸水素(2)ナトリウム、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリフェニル、ピロ亜リン酸などがある。

またアルカリ化合物としては、たとえば水酸化ナトリウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムプロポキシド、ナトリウムブトキシド、カリウムメトキシド、リチウムメトキシド、炭酸ナトリウムなどがあげられるが、これらの化合物に限定されるものではない。

本発明で使用するリン化合物の添加量はリンとして50重量ppm未満であるとゲル化防止の効果は乏しく、また1000重量ppmを超えてもゲル化防止効果に限界があり、かつ不経済である。本発明において特に好適なリン化合物の添加量はポリアミドに対し、リンとして100～500重量ppmである。またあわせて添加すべき全アルカリまたはその金属塩の量は添加したリン化合物の3～4倍モルが好適である。全アルカリ量がリンの量に対し

て等モル未満になると粘度が高くなるが、ゲル化が促進し、反対に8倍モルを超えると粘度が充分に上らず、かつ特に減圧系ではゲル化が促進され不経済である。

本発明で使用する前述の(A)、(B)、(C)3種の添加剤のほか、艶消剤、粘度安定剤、耐光剤および/あるいは耐熱剤などを併用することも可能である。

本発明で適用されるポリアミドとしては、たとえばポリヘキサメチレンアジバミド、ポリヘキサメチレンセバカミド、ポリキシリレンアジバミド、ポリキシリレンセバカミド、ポリヘキサメチレンイソフタラミド、ポリパラキシリレンドデカミド、ポリシクロヘキサジメチレンドデカミドなどのジアミン-ジカルボン酸の縮合型ポリアミドおよびそれらを構成するモノマー・ナイロン塩を用いた共重合体および/またはブレンド体が含まれる。

本発明に使用するリン化合物、アルカリ化

物および前記(D)の0-フェニレンジアミン系化合物をポリアミドに配合するには、ポリアミドの重合前、重合中に添加するかあるいは該重合体に溶融混合するかもしくは該重合体を含む溶液に添加混合してもよい。またリン化合物、アルカリ化合物、フェニレンジアミン系化合物を異なつた工段で別々に添加してもよい。添加の有無および添加の時期によつてそれぞれ得られた重合体の分子量の差は無視できる程度である。

本発明の重合法による時は紡糸の操業性が良好で、繊維のよし数も少なく、酸性染料による染色性がすぐれている。

次に本発明の実施例を示すが、実施例において記載している溶液粘度とは、重合体1grを9.6%硫酸100ccに溶解したのち25℃の恒温中にてオストワルド型粘度計を使用して測定した粘度の値と9.6%硫酸のみの場合の粘度の値の比で表わした相対粘度の値であり、ゲル化時間とはポリマーを所定温度の一定ス

チーム圧気流下で加熱し、98~100%硫酸に不溶の重合体が生じはじめるとの加熱時間(時間)をいう。また硫酸に不溶の重合体が生じたか否かの判定は次のようにして行なつた。すなわち重合体を10~20メッシュに粉砕し、これを0.1gr秤取し、フラスコに入れ、これに98~100%硫酸20ccを加えて浸液静置し、4時間後にその溶解性を観察する。その結果、ゲル化していない重合体は前記時間で完全に溶解しているが、ゲル化した重合体では4時間後でも膨潤状態に止まり、均一な硫酸溶液とはならない。そこでこの不溶性膨潤重合体の存在の有無でゲル化したか否かを判定評価した。

実施例 1

メタキシリレンジアミンとアジピン酸との塩500gr、蒸留水1000grおよび表1に示す各種添加剤をオートクレーブに仕込み、窒素置換後加熱して内圧が10kg/cm²となるように水を溜去しながら加熱を続け、内温が240℃

になると90分間で内圧を10kg/cm²から大気圧まで徐々に放圧し、さらに同温度、同圧力(常圧)で1時間持続して常圧重合した。また減圧重合する場合には、前記放圧によつて常圧到達後30分間を要して100mmHgに減圧し、さらに同温度、同圧力で30分間持続した。このようにしてそれぞれ重合を完了した後、窒素圧によつて重合体を押出し、これを冷却バスを通し、更にチップカッターを使つて小片に切断した。

このようにして得られた重合体の溶液粘度および270℃で常圧スチーム気流下におけるゲル化時間を測定した。その結果を表1に示す。表1より、ほぼ同じ溶液粘度の重合体であっても、0-フェニレンジアミン、リン化合物およびアルカリ化合物の含有量を添加した試料は、ゲル化防止効果が非常に優れていることがわかる。

表 1 各種添加剤とゲル化時間

試 験 順 号	添 加 剤				重合条件	ゲル化時間 (時間)
	0-フェニレンジア ミン化合物	リン化合物 (重量%)	リン化合物 (重量%)	アルカリ化合物 (重量%)		
1	なし	なし	なし	なし	常圧重合	2.23
2	なし	なし	フェニル亜ホスホン酸	なし	"	2.25
3	なし	なし	"	水酸化ナトリウム	"	2.23
4	"	なし	次亜リン酸ナトリウム	"	"	2.24
5	"	なし	フェニル亜ホスホン酸	"	"	2.23
6	"	なし	亜リン酸	"	"	"
7	0-フェニレンジアミン	0.45	なし	なし	減圧重合	2.24
8	4-メチルフェニレンジアミン	0.39	"	なし	"	2.23
9	2,6-ジメチルフェニレンジアミン	0.32	"	"	"	"
10	0-フェニレンジアミン	0.45	フェニル亜ホスホン酸	水酸化ナトリウム	"	2.25
11	2,6-ジメチル-0-フェニレンジアミン	0.61	"	"	"	2.25
12	2,6-ジメチル-4-メチルフェニレンジアミン	0.52	"	"	"	2.22

— 15 —

13	0-フェニレンジアミン	0.45	フェニル亜ホスホン酸	200	水酸化ナトリウム	2	減圧重合	2.24	79
14	"	"	次亜リン酸	"	ナトリウムジホスファイト	5	"	2.23	88
15	"	"	亜リン酸	"	"	5	"	"	85
16	"	2.00	次亜リン酸ナトリウム	"	水酸化ナトリウム	5	"	2.41	123
17	"	0.45	"	"	"	5	"	1.55	50
18	"	"	"	500	"	2	"	2.15	100
19	"	"	"	30	"	2	"	2.23	40
20	"	"	"	"	なし	0	"	2.27	35
21	"	"	フェニル亜ホスホン酸	"	水酸化ナトリウム	2	"	2.22	105

(注) 添加剤はすべてギリアミドに於ける量である。

(a1) : リンとしての重量 ppm

(a2) : 全アルカリ金属/リン (モル比) (リン化合物は添加剤にのみ存在し、重合体には含まれないと仮定)

(a3) : 常圧重合法による重合体は常圧スチーマー加熱の加熱下で測定し、減圧重合体のそれは 1.00 mmHg スチーマー加熱の加熱下で測定した。

— 16 —

実施例 2

ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸との塩 500 g、0-フェニレンジアミン 1.94 g、次亜リン酸ナトリウム (1水塩) 0.30 g、水酸化ナトリウム 0.22 g および蒸留水 500 g をオートクレーブに投入し、実施例 1 と同様に 270℃ で減圧重合を行なった。また比較のため、ゲル化防止剤を添加せずに常圧重合法により重合体を作成した。

このようにして得られた重合体の溶液粘度はそれぞれ 2.68 および 2.70 であり、スチーマー気流下 270℃ のゲル化時間はそれぞれ 68 時間であつた。また該重合体を常法により溶融紡糸した繊維を酸性染料スミノールレベルピノール 3GP (住友化学社製) を用いて pH 5.9 で染色したところ、本発明の方法によつて得た重合体の繊維は E/B 5.8、対照例のそれは 3.2 となり、前者は後者に比してはるかに染色鮮明に染色できた。

実施例 3

ゲル化防止剤としてギリアミドに対し 0-フェニレンジアミン 0.45 重量%、フェニル亜ホスホン酸をリンとして 200 重量 ppm および水酸化ナトリウムを全アルカリ金属/リン化合物が 2 (モル比) になるように添加し、ポリメタキシリレンアジバミドの重合を実施例 1 と同様に行なつた。また比較のためゲル化防止剤を添加していないものについて重合を行なつた。このようにして得られた重合体の溶液粘度はともに 2.23 であつた。これらの重合体を紡糸温度 260℃、ノズル口径 0.5 mm、ノズル孔数 20 個、吐出量 18.5 g/min、撹取速度 910 m/min の条件にて溶融紡糸し、また延伸速度 640 m/min、延伸倍率 3.1 倍の条件で熱延伸して 60 d/20 f のブライト糸の製造を行なつた。

ゲル化防止剤の入っていない重合体は約 2 日間連続して紡糸するとノズル部での糸切れが多発し、ノズル背圧も急上昇して紡糸不能

となるため、ノズル交換や紡糸機内の掃除を行わねばならなかつた。一方ゲル化防止剤入り重合体は紡糸延伸性がきわめて良好で、約10日間連続紡糸しても、なおノズル部での糸切れがほとんど起らず、ノズル背圧の上昇も殆んど示さなかつた。また延伸糸100万米あたりのよし数検査をスリット法により行なつた結果、表2のとおりであつた。

表2 延伸糸100万米当たりよし数

紡糸時間 (時間)		12	182
ゲル化 防止剤	あり	5	—
	なし	2	5

特許出願人

東洋紡績株式会社

(自発) 手続補正書

昭和48年3月10日

特許庁長官 三宅 幸夫 殿

1. 事件の表示

昭和47年特許願第97561号

2. 発明の名称

ポリアミド溶液物のゲル化防止方法

3. 補正をするもの

事件との関係 特許出願人

大阪市北区堂島浜通2丁目6番地

(318) 東洋紡績株式会社

代表者 河崎 邦夫

4. 補正の対象

明細書

5. 補正の内容

- (1) 2頁5行「(8)」を削除する。
 (2) 6頁1行「(9)」を削除する。

5. 前記以外の発明者

住所 シガケンオウフ シンカカ タヌワ
滋賀県大津市本堅田町1300番地の1

氏名 塚本 千秋

住所 シガケンオウフ シンカカ タヌワ
滋賀県大津市本堅田町1300番地の1

氏名 水井 博

住所 シガケンオウフ シンカカ タヌワ
滋賀県大津市本堅田町1300番地の1

氏名 幸田 元